

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Mai 2005 (12.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/042596 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 259/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/052620

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Oktober 2004 (22.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 51 813.4 30. Oktober 2003 (30.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. [DE/DE]; Hohe Str. 6, 01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHMANN, Dieter [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, 01640 Coswig (DE). KLÜPFEL, Bernd [DE/DE]; Zwinglstr. 23, 01277 Dresden (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; Bienertstr. 15, 01172 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RADICALLY COUPLED PTFE POLYMER POWDERS, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: RADIKALISCH GEKOPPELTE PTFE-POLYMER-PULVER UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemistry and more particularly to radically coupled PTFE polymer powders that can be used as tribomaterials, for example, and a method for the production thereof. The aim of the invention is to create radically coupled PTFE polymer powders which are provided with improved wear resistances as a PTFE polymer compound after being incorporated into a matrix as well as a simple and efficient method for the production thereof. Said aim is achieved by radically coupled PTFE polymer powders comprising radiation-chemically and/or plasma-chemically modified PTFE powders, onto the particle surface of which homopolymers, copolymers, or terpolymers are radically coupled via a reaction in dispersion or substance. Said aim is further achieved by a method in which PTFE powders comprising reactive perfluoroalkyl-(peroxy-) radical centers are reacted in dispersion or substance by adding polymerizable, olefinically unsaturated monomers after being radiation-chemically and/or plasma-chemically modified, a polymer-forming reaction taking place during the reaction.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver, die beispielsweise als Tribowerkstoffe zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Aufgabe der Erfindung ist es, radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver anzugeben, welche nach Einarbeitung in eine Matrix als PTFE-Polymer-Compound verbesserte Verschleißfestigkeiten aufweisen, und weiterhin ein einfaches und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung. Gelöst wird die Aufgabe durch radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver, bestehend aus strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten PTFE-Pulvern, an deren Partikeloberfläche Homo-, Co- oder Ter-Polymere über eine reaktive Umsetzung in Dispersion oder in Substanz radikalisch gekoppelt sind. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren, bei dem PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoroalkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung in Dispersion oder in Substanz unter Zugabe von polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Monomeren reaktiv umgesetzt werden, wobei während der reaktiven Umsetzung eine Polymoraufbaureaktion wird.

WO 2005/042596 A1

WO 2005/042596

1

PCT/EP2004/052620

### Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver, die beispielsweise als Tribowerkstoffe zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

„Bei der Suche nach geeigneten Polymermaterialien für den Kernreaktorbau wurde festgestellt, dass PTFE – im Gegensatz zu seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität – außerordentlich strahlenempfindlich ist. Es wird sowohl unter inerten Bedingungen als auch in Gegenwart von Sauerstoff schon bei geringer Energiedosis abgebaut, bereits bei 0,2 bis 0,3 kGy spröde und bei < 100 kGy bröckelig. ...

Ab etwa 360°C wird der rein strahlenchemische Abbau merklich von einem thermischen überlagert. ...

Wegen des stochastischen Verlaufs des strahlenchemischen Abbaus entstehen Reaktionsprodukte mit einem breiten Kettenlängenspektrum. ...

Bei Bestrahlung von PTFE in Gegenwart von Sauerstoff werden aus den zunächst entstehenden Perfluoralkylradikalen Peroxy- und Alkoxyradikale gebildet...

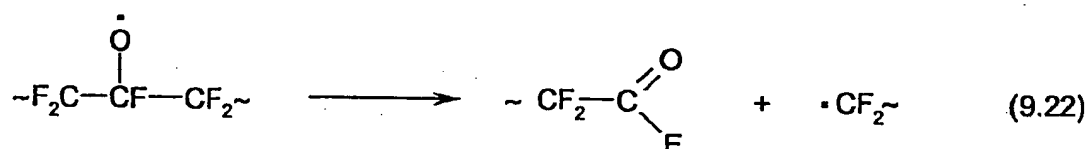
Über die Zwischenstufe der Bildung des Alkoxyradikals wird das endständige Perfluoralkylradikal unter Kettenverkürzung und Bildung von Carbonyldifluorid schrittweise abgebaut...

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

2

Dagegen entstehen aus den seitenständigen Alkoxyradikalen Perfluoralkansäurefluoride und endständige Perfluoralkylradikale ...



...Ungesinterte und unverpresste PTFE-Emulsions- und -Suspensionspolymerisate sind von faserig-filzigem Charakter. Eine Übertragung z. B. der antiadhäsiven und Gleiteigenschaften des PTFE auf andere Medien durch Einarbeitung in wäßrige oder organische Dispersionen, Polymere, Farben, Lacke, Harze oder Schmierstoffe ist nicht möglich, weil dieses PTFE sich nicht homogenisieren lässt, sondern zur Klumpenbildung neigt, agglomeriert, aufschwimmt oder sich absetzt.

Durch die Einwirkung energiereicher Strahlung mit einer Energiedosis von etwa 100 kGy wird aus den faserig-filzigen Polymerisaten infolge partiellen Abbaus der Polymerketten ein rieselfähiges Feinpulver erhalten. Dieses Pulver enthält noch lockere Agglomerate, die leicht zu Primärteilchen mit < 5 µm Partikeldurchmesser zerteilt werden können. Bei Bestrahlung in Gegenwart von Reaktanten werden funktionelle Gruppen in das Polymere eingebaut. Erfolgt die Bestrahlung in Luft, so werden nach Gl. (9.22) (und anschließender Hydrolyse der -COF-Gruppen durch Luftfeuchtigkeit) Carboxylgruppen erhalten. Wird vor der Bestrahlung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zugemischt, dann sind S-haltige Gruppen zu erzielen. Diese funktionellen Gruppen mindern die Hydrophobie und Organophobie des PTFE so wesentlich, daß die gewonnenen Feinpulver gut mit anderen Medien homogenisiert werden können. Die positiven Eigenschaften des PTFE, wie die exzellenten Gleit-, Trenn- und Trockenschmiereigenschaften sowie die hohe chemische und thermische Stabilität, bleiben erhalten. Carboxyl- und Sulfogruppen, an die perfluorierte Kette gebunden, besitzen ebenfalls hohe chemische Inertheit....

Wegen der Unlöslichkeit des PTFE und seiner Abbauprodukte (mit Ausnahme der sehr niedermolekularen Produkte) können die üblichen Methoden der Molmassenbestimmung nicht angewandt werden. Die Molmassenbestimmung muß auf indirektem Wege erfolgen." [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990]

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

3

Nachteilig wirkt sich vielfach die Unverträglichkeit mit anderen Materialien aus. Durch eine chemische Aktivierung von PTFE durch die bekannten Verfahren mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) Alkalialkyl- und Alkali-Aromaten-Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln ist eine Modifizierung zu erreichen. Über diese Modifizierungen können reaktiv oder auch nur über adsorptive Kräfte verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

Die Verwertung der Produkte des PTFE-Abbaus erfolgt in vielfältigen Einsatzgebieten - so auch als Additiv zu Kunststoffen zum Zwecke der Erzielung von Gleit- oder Antihafteigenschaften. Die Feinpulversubstanzen liegen mehr oder minder fein dispergiert als Füllstoffkomponente in einer Matrix vor [Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; Ferse et al. DD-PS 146 716 (1979)]. Beim Lösen der Matrixkomponente ist das PTFE-Feinpulver eliminierbar bzw. wird zurückerhalten.

Obwohl in den Einsatzgebieten von PTFE-Feinpulver eine Verbesserung der Eigenschaften im Vergleich zu den kommerziellen fluorcarbonfreien Additiven erreicht wird, ist die Unverträglichkeit, die Unlöslichkeit, die lockere Kopplung und auch inhomogene Verteilung für viele Einsatzgebiete von Nachteil.

Weiterhin bekannt sind gepfropfte fluorhaltige Kunststoffe (US 5,576,106), die aus fluorhaltigen Kunststoffpartikeln bestehen, an deren Oberfläche eine nichthomopolymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung angepfropft ist. Dabei können die nichthomopolymerisierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen Säuren, Ester oder Anhydride sein.

Hergestellt werden diese gepfropften fluorhaltigen Kunststoffe indem das fluorhaltige Kunststoffpulver in Gegenwart einer ethylenisch ungesättigten Verbindung einer Quelle von ionisierender Strahlung ausgesetzt wird. Dabei erfolgt die Anbindung der ethylenisch ungesättigten Verbindung an die Oberfläche der fluorhaltigen Kunststoffpartikel.

Aufgabe der Erfindung ist es, radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver anzugeben, welche nach Einarbeitung in eine Matrix als PTFE-Polymer-Compound bei vergleichbaren Gleiteigenschaften verbesserte Verschleißfestigkeiten aufweisen und dadurch die Lebensdauer der Bauteile aus diesem Compound verlängert ist, und

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

4

weiterhin ein einfaches und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung derartiger radikalisch gekoppelter PTFE-Polymer-Pulver anzugeben.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die erfindungsgemäßen radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Pulver bestehen aus strahlenchemisch oder plasmachemisch modifizierten PTFE-Pulvern, an deren Partikeloberfläche Homo-, Co- oder Ter-Polymere über eine reaktive Umsetzung in Dispersion oder in Substanz radikalisch gekoppelt sind.

Vorteilhafterweise ist das PTFE-Pulver strahlenchemisch modifiziert.

Ebenfalls vorteilhaft ist das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy und vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert.

Es ist auch vorteilhaft, wenn das PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss, strahlenchemisch modifiziert ist.

Ebenfalls ist es von Vorteil, wenn als polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere Styrol, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, (Meth-)Methylacrylat, Vinylacetat, Glycidylmethacrylat, (Meth-)Acrylamid-Verbindung(en) oder deren Gemische eingesetzt sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Pulver wird PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung in Dispersion oder in Substanz unter Zugabe von polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Monomeren reaktiv umgesetzt. Dabei wird während der reaktiven Umsetzung eine Polymeraufbaureaktion zu Homo-, Co- oder Ter-Polymeren am PTFE realisiert.

WO 2005/042596

5

PCT/EP2004/052620

Auch von Vorteil ist es, wenn die PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung einem Tempern bei niedrigen Temperaturen unter Erhalt der reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren unterzogen werden.

Vorteilhafterweise wird strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Pulver eingesetzt.

Ebenfalls vorteilhafterweise wird PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy und vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert.

Es ist auch vorteilhaft, wenn PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss, strahlenchemisch modifiziert wird.

Weiterhin ist es von Vorteil, wenn das PTFE-Pulver als Mikropulver eingesetzt wird.

Und auch von Vorteil ist es, wenn die Reaktion in einem Autoklav oder in einem Rührreaktor oder in einem Extruder/Knetter realisiert wird.

Von Vorteil ist es auch, wenn als polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere Styrol, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, (Meth-)Methylacrylat, Vinylacetat, Glycidylmethacrylat und (Meth-)Acrylamid-Verbindung(en) zugegeben werden.

Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn eine Mischung aus Monomeren eingesetzt wird.

Es ist auch von Vorteil, wenn als polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere Makromere und/oder Oligomere eingesetzt werden.

Weiterhin von Vorteil ist es, wenn die PTFE-Polymer-Pulver mit funktionellen Gruppen versehen sind, die in nachfolgenden Reaktionen mit weiteren niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen reaktiv umgesetzt werden, wie vorteilhafterweise über Compoundierung in Kunststoffe/Polymere oder durch Einarbeitung in Elastomere und/oder Thermoplaste und/oder Duomere und/oder Mischungen daraus.

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

6

Die erfindungsgemäße radikalische Kopplung von PTFE-(Mikro-)Pulvern mit Monomeren unter Bildung von gepfropften Homo-, Co- oder Ter-Polymeren auf der PTFE-Partikeloberfläche in Dispersion oder in Substanz führt zu PTFE-Polymer-Pulvern, die gezielt für die Kompatibilisierung und feste Einbindung in die Matrix eingestellt werden können, was vorteilhaft für Tribowerkstoffe ausgenutzt werden kann. So können spezielle Pfropfäste an die PTFE-Partikeloberfläche anpolymerisiert werden, die in einer Compoundierung mit Thermoplasten, Elastomeren und/oder Duromeren mit diesem erfindungsgemäß modifizierten PTFE-Polymer-Pulver eine sehr gute Verträglichkeit und Wechselwirkung oder auch eine chemische Anbindung an Funktionalitäten der Pfropfäste zeigen. Dadurch können spezielle Tribowerkstoffe hergestellt werden, die neben einer vergleichbaren Gleitreibung über eine erhöhte Verschleißfestigkeit verfügen — im Vergleich zu den reinen Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen mit PTFE.

Unter der Dispersion soll erfindungsgemäß verstanden werden, dass das PTFE-(Mikro-)Pulver in einer Flüssigkeit ungelöst vorliegt und das Monomer-(Gemisch) die Flüssigkeit bildet oder gelöst in der Flüssigkeit vorliegt. Im Unterschuss an Flüssigkeit kann die Dispersion auch als pastöse Masse vorliegen.

Als radikalische Kopplung/reaktive Umsetzung in Substanz wird verstanden, dass das PTFE-(Mikro-)Pulver als verwirbeltes oder fluidisiertes PTFE-(Mikro-)Pulver vorteilhafterweise unter Inertgas in Gegenwart eines Monomer-(Gemisches) zum PTFE-Polymer-Pulver umgesetzt wird.

In der vorzugsweise strahlenchemischen Modifizierung von PTFE zu PTFE-(Mikro-)Pulvern entstehen bevorzugt persistente (langlebige) reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren, die überraschenderweise zur Kopplung mit polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Monomeren in einer reaktiven Umsetzung befähigt sind. Mit einer Plasmabehandlung können oberflächlich ähnliche reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren erzeugt und für diese Kopplungsreaktion eingesetzt werden, jedoch sind diese reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren in ihrer Verteilung und Dichte im Vergleich zu den strahlenchemisch hergestellten reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nicht optimal. So konnte über IR-Spektroskopie nach der PTFE-(Mikro-)Pulvermodifizierung mit Monomeren in

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

7

Dispersion oder in Substanz nach Abtrennung und Reinigung dieser PTFE-Pulver eine chemische Kopplung von Homo-, Co- oder Terpolymeren je nach Einstellung des Modifizierungsansatzes nachgewiesen werden, d. h. die Polymerketten waren über Extraktion vom PTFE nicht mehr abtrennbar. Im Vergleich zu unbestrahlten PTFE-(Mikro-)Pulvern ohne reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren oder auch in Gegenwart von ungebundenen Radikalinitiatoren bilden sich keine gepropften/oberflächenmodifizierten PTFE-(Mikro-)Pulver. Dieses PTFE-(Mikro-)Pulver konnte unverändert quantitativ abgetrennt werden. Die erfindungsgemäße radikalische Kopplung von Monomer-(Gemisch)(en) am PTFE-(Mikro-)Pulver führt zu einer Oberflächenmodifizierung des PTFE in der Form, so dass das Polymer an das PTFE gepropft vorliegt. Entsprechend der anpolymerisierten Pfropfpolymerstruktur ist für den Fachmann jeweils ableitbar, ob über eine Kompatibilisierung und/oder in einer folgenden chemischen Umsetzung/Modifizierung mit Polymeren die reaktive Einbindung/Kompatibilisierung dieser PTFE-Polymer-Pulver mit der Matrix eines andersartigen Polymers realisiert wird, die zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften sowie zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen mit unmodifiziertem PTFE führt. Zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit ist es weiter vorteilhaft, die radikalisch gekoppelten PTFE-Partikel gleichzeitig als Speichermedium für PFPE-Additive (PFPE = Perfluorpolyether) zu nutzen, welches mit der Matrix unverträglich ist und zur Erniedrigung des Reibungskoeffizienten bei gleichzeitiger Erhöhung der Verschleißfestigkeit beiträgt.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Pfropfäste am PTFE-Partikel reaktive Zentren besitzen, die über eine nachfolgende Modifizierung nach bekannten Syntheseschritten zu PTFE-Polymer-Produkten führt, die nach dem Stand der Technik nicht herstellbar waren.

Erfindungsgemäß hergestellt werden die radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Pulver, indem beispielsweise ein PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon) mit 200 kGy und ein PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon) an Luft mit 500 kGy bestrahlt werden. Während der Bestrahlung in 50 kGy-Schritten unter Abbau zu PTFE-Mikropulver werden reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren



WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

8

erzeugt, die in Gegenwart von Luft sich teilweise in relativ stabile/langlebige Peroxyradikale umwandeln.

Nach dem Stand der Technik ist bekannt, dass diese PTFE-(Mikro-)Pulver getempert werden können. Dadurch werden die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren insbesondere mit steigenden Temperaturen zerstört [K. Schierholz u. a., J. Polym. Sci. Part B, Polymer Physics, Vol. 37, 2404-2411 (1999)].

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden PTFE-(Mikro-)Pulver mit den entstandenen reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren eingesetzt.

Die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren werden gezielt für die Kopplung mit polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Monomeren zu gepfropften Homo-, Co- oder Ter-Polymeren genutzt, indem in der Modifizierungsreaktion diese PTFE-(Mikro-)Pulver mit Monomer-(Gemisch)(en) in Dispersion oder in Substanz über eine radikalische Kopplung zu chemisch gekoppelten PTFE-Pfropf-Copolymer-Materialien, d. h. PTFE-Polymer-Pulvern umgesetzt werden. Diese PTFE-Polymer-Pulver werden als Ausgangsstoff für Folgeoperationen (Verpressen der Pulver, Compoundieren/Mischen mit anderen Polymeren und/oder reaktives Koppeln mit weiteren Substanzen und/oder Polymeren, wenn der Pfropfast entsprechende funktionelle Gruppen besitzt) eingesetzt. Durch die Pfropfung weisen diese Produkte verbesserte mechanische und tribologische Eigenschaften auf. Diese Produkte besitzen vor allem Interesse, bei denen Gleitreibungsprozesse eine Rolle spielen. Durch die chemische Modifizierung/Kompatibilisierung des PTFE-Partikels mit dem Polymer-Matrix-Material wird eine gute Anbindung und eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit erreicht, da das PTFE-Korn bei mechanischer Beanspruchung nicht aus dem Matrix-Material herausgerieben werden kann.

Da das oberflächenmodifizierte PTFE-Korn mit den gepfropften Polymerästen in direkter Wechselwirkung mit der Matrix steht, werden im Vergleich zu den physikalischen Mischungen je nach Anbindungsgrad auch verbesserte Materialeigenschaften beobachtet.

Mit der chemischen Oberflächenmodifizierung des PTFE-Mikropulvers und Ver-/Einarbeitung in andere Polymere werden neue Materialien erhalten, die bei vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten verbesserte Verschleißfestigkeiten, d. h. eine erhöhte Lebensdauer in den Anwendungen aufweisen. Ferner wird durch

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

9

Zugabe von PFPE eine Erniedrigung der Gleitreibungskoeffizienten und eine spürbare Verbesserung der Verschleißfestigkeit erzielt, wobei das reaktiv kompatibilisierte PTFE zusätzlich als Speichermedium fungiert.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Vergleichsbeispiel 1: Modifizierung von unbestrahlten PTFE-Mikropulvern mit Styrol

In einem Literkolben werden 100 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) in 500 ml DMAc bei Raumtemperatur dispergiert/gerührt, entgast und mit Stickstoff gespült. Die PTFE-DMAc-Dispersion wird auf 100°C erwärmt und 100 ml Styrol (frisch destilliert) zudosiert und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit je 500 ml DMAc und danach dreimal mit je 500 ml Methylenchlorid gewaschen und getrocknet.

Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich (nahezu) kein ungebundenes Styrol-Homopolymer gebildet hat, d. h. eine Styrolpolymerisation hat weder am PTFE noch im Lösungsmittel stattgefunden. Die IR-spektroskopische Untersuchung der abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulver ergab reines/unmodifiziertes PTFE, d. h. es fand keine Pfropfreaktion zwischen PTFE und Styrol statt. Es werden keine Polystyrol-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden.

#### Beispiel 1: Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Styrol

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke Polystyrol-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Polystyrol-Material. Im Vergleichsbeispiel 1 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in SBS in einem Laborkneter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

10

Untersuchungen, dass das gefropfte PTFE-Polystyrol-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem kompatibilisierten Material weist eine Senkung auf 60 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 1 auf.

**Beispiel 2: Modifizierung von PTFE-Suspensionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Styrol**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke Polystyrol-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Polystyrol-Material. Im Vergleichsbeispiel 1 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in SBS in einem Laborkneter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gefropfte PTFE-Polystyrol-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem Kompatibilisierten Material weist eine Senkung auf 65 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 1 auf.

**Vergleichsbeispiel 2: Modifizierung von unbestrahlten PTFE-Mikropulvern mit einem Gemisch aus Styrol und Acrylnitril**

In einem Literkolben werden 100 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) in 500 ml DMAc bei Raumtemperatur dispergiert/gerührt, entgast und mit Stickstoff gespült. Die PTFE-DMAc-Dispersion wird auf 100°C erwärmt, und es werden 50 ml Styrol und 40 ml Acrylnitril (beide frisch destilliert) zudosiert und 2 Stunden unter Rückfluss bei 100°C gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit je 500 ml DMAc und danach dreimal mit je 500 ml Methylenchlorid gewaschen und getrocknet.

WO 2005/042596

11

PCT/EP2004/052620

Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich (nahezu) kein ungebundenes Styrol-/SAN-Homopolymer gebildet hat, d. h. eine Styrol-/SAN-Polymerisation hat weder am PTFE noch im Lösungsmittel stattgefunden. Die IR-spektroskopische Untersuchung der abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulver ergab reines/unmodifiziertes PTFE, d. h. es fand keine Pfropfreaktion zwischen PTFE und den Monomeren statt. Es werden keine SAN-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden.

**Beispiel 3: Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Styrol/Acrylnitril**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet. Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich (nahezu) kein ungebundenes Styrol-/SAN-Homopolymer gebildet hat.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke SAN-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SAN-Material. Im Vergleichsbeispiel 2 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in ABS in einem Laborknetter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropften PTFE-SAN-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit den chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 50 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 2 auf.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an der Probe, zu der während der Einarbeitung in die ABS-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergab, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizient im Vergleich zu den nur chemisch gekoppelten Material um ca. 45 % niedrigere Werte aufweisen und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und mit PFPE modifizierten Materialien wies eine Senkung auf 20 % im Vergleich zu dem Material ohne PFPE-Zusatz auf.

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

12

**Beispiel 4: Modifizierung von PTFE-Suspensionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy)  
mit Styrol/Acrylnitril**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden verwendet. Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich (nahezu) kein ungebundenes Styrol-/SAN-Homopolymer gebildet hat.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke SAN-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SAN-Material. Im Vergleichsbeispiel 2 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in ABS in einem Laborknetter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropften PTFE-SAN-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit den chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 63 % im Vergleich zu den Material aus Vergleichsbeispiel 2 auf.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an der Probe, zu der während der Einarbeitung in die ABS-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergab, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizient im Vergleich zu den nur chemisch gekoppelten Material um ca. 45 % niedrigere Werte aufweisen und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und mit PFPE modifizierten Materialien wies eine Senkung auf 18 % im Vergleich zu dem Material ohne PFPE-Zusatz auf.

**Vergleichsbeispiel 3: Modifizierung von unbestrahlten PTFE-Mikropulvern mit einem  
Gemisch aus Styrol und Maleinsäureanhydrid**

In einem Literkolben werden 100 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) in 500 ml DMAc bei Raumtemperatur dispergiert/gerührt, entgast und mit Stickstoff gespült. Die PTFE-DMAc-Dispersion wird auf 100°C erwärmt, und es werden 50 ml Styrol (frisch destilliert) und 50 g Maleinsäureanhydrid zudosiert und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Der Feststoff wird

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

13

abgetrennt und dreimal mit je 500 ml DMAc und danach dreimal mit je 500 ml Methylenchlorid gewaschen und getrocknet.

Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich (nahezu) kein ungebundenes Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (SMAn) gebildet hat, d. h. eine SMAn-Polymerisation hat weder am PTFE noch im Lösungsmittel stattgefunden. Die IR-spektroskopische Untersuchung der abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulver ergab reines/unmodifiziertes PTFE, d. h. es fand keine Pfropfreaktion zwischen PTFE und SMAn statt. Es werden keine SMAn-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden.

**Beispiel 5: Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Styrol/Maleinsäureanhydrid**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 3, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet. Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich (nahezu) kein ungebundenes SMAn-Homopolymer gebildet hat.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke SMAn-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SMAn-Material. Im Vergleichsbeispiel 3 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in PA-6 in einem Laborknetter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-SMAn-Material in PA-6 einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 55 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 3 auf.

Die Abtrennung der ungebundenen PA-6-Matrix vom PTFE-Feststoff mittels Lösen in Ameisensäure und Zentrifugieren ergab im IR-Spektrum, dass zusätzlich starke PA-Absorptionen beobachtet wurden. Das PA-6 war vom Feststoff nach 5-maliger Trennoperation nicht abtrennbar, d. h. durch die reaktive Umsetzung während der

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

14

Compoundierung des PTFE-Polymer-Pulvers [PTFE-SMAn] mit PA-6 fand eine chemische Kopplung und Kompatibilisierung statt.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu der während der Einarbeitung in die PA-6-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluoropolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material einen um ca. 50 % niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und dem mit PFPE modifizierten Material weist eine Senkung des Verschleißes auf 70 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

**Beispiel 6: Modifizierung von PTFE-Suspensionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Styrol/Maleinsäureanhydrid**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 3, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet. Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich (nahezu) kein ungebundenes Styrol-/SMAn -Homopolymer gebildet hat.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke SMAn-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SMAn-Material. Im Vergleichsbeispiel 3 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in PA-6 in einem Laborknetter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-SMAn-Material in PA-6 einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizient zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 58 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 3 auf.

Die Abtrennung der ungebundenen PA-6-Matrix vom PTFE-Feststoff mittels Lösen in Ameisensäure und Zentrifugieren ergab im IR-Spektrum, dass zusätzlich starke PA-Absorptionen beobachtet wurden. Das PA-6 war vom Feststoff nach 5-maliger

WO 2005/042596

15

PCT/EP2004/052620

Trennoperation nicht abtrennbar, d. h. durch die reaktive Umsetzung während der Compoundierung des PTFE-Polymer-Pulvers [PTFE-SMAn] mit PA-6 fand eine chemische Kopplung und Kompatibilisierung statt.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu der während der Einarbeitung in die PA-6-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material einen um ca. 50 % niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und dem mit PFPE modifizierten Material weist eine Senkung des Verschleißes auf 63 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

#### Vergleichsbeispiel 4: Modifizierung von unbestrahlten PTFE-Mikropulvern mit Glycidylmethacrylat (GMA)

In einem Literkolben werden 100 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) in 500 ml DMAc bei Raumtemperatur dispergiert/gerührt, entgast und mit Stickstoff gespült. Die PTFE-DMAc-Dispersion wird auf 100°C erwärmt, und es werden 60 ml GMA (frisch destilliert) zudosiert und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit je 500 ml DMAc und danach dreimal mit je 500 ml Methanol gewaschen und getrocknet.

Die Fällung der abgetrennten Lösung ergab, dass sich etwas ungebundenes GMA-Homopolymer gebildet hat, d. h. eine GMA-Polymerisation hat weder am PTFE noch im Lösungsmittel stattgefunden. Die IR-spektroskopische Untersuchung der abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulver ergab reines/unmodifiziertes PTFE, d. h. es fand keine Pfropfreaktion zwischen PTFE und GMA statt. Es werden keine Poly-GMA-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden.



WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

16

**Beispiel 7: Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Glycidylmethacrylat (GMA)**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 4, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke Poly-GMA-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Poly-GMA-Material. Im Vergleichsbeispiel 4 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% des modifizierten PTFE-Mikropulvers in ein Epoxidharz und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-Poly-GMA-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizient zu der physikalischen Mischungen aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung auf 65 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 4 auf.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu der während der Einarbeitung in die Epoxidharz-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material um ca. 35 % niedrigere Werte aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und mit dem mit PFPE modifizierten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 55 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in eine Polyhamstoffharzmischung und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-Poly-GMA-Material in Polyhamstoff vergleichbare Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit den chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 42 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 4 auf.

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

17

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu der während der Einarbeitung in die Polyhamstoffharz-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluoropolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material um ca. 45 % niedrigere Werte aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und dem mit PFPE modifizierten Material wies eine Senkung auf 35 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

**Beispiel 8: Modifizierung von PTFE-Suspensionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Glycidylmethacrylat (GMA)**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 4, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke Poly-GMA-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Poly-GMA-Material. Im Vergleichsbeispiel 4 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% des modifizierten PTFE-Mikropulvers in ein Epoxidharz und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-Poly-GMA-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizient zu der physikalischen Mischungen aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung auf 68 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 4 auf.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu der während der Einarbeitung in die Epoxidharz-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluoropolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material um ca. 35 % niedrigere Werte aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

18

mit dem chemisch gekoppelten Material und mit dem mit PFPE modifizierten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 58 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in eine Polyhamstoffharzmischung und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-Poly-GMA-Material in Polyhamstoff vergleichbare Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 45 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 4 auf.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu der während der Einarbeitung in die Polyhamstoffharz-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material um ca. 45 % niedrigere Werte aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und dem mit PFPE modifizierten Material wies eine Senkung auf 38 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

#### Vergleichsbeispiel 5: Modifizierung von unbestrahlten PTFE-Mikropulvern mit Acrylsäure (AAc)

In einem Literkolben werden 100 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) in 500 ml DMAc bei Raumtemperatur dispergiert/gerührt, entgast und mit Stickstoff gespült. Die PTFE-DMAc-Dispersion wird auf 100°C erwärmt, und es werden 50 ml AAc (frisch destilliert) zudosiert und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit je 500 ml Methanol/Wasser (1:1) und danach dreimal mit je 500 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Die IR-spektroskopische Untersuchung der abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulver ergab reines/unmodifiziertes PTFE, d. h. es fand keine Pfropfreaktion zwischen PTFE und Acrylsäure statt. Es werden keine Polyacrylsäure-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden.

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

19

**Beispiel 9: Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Acrylsäure (AAc)**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 5, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke Polyacrylsäure-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Polyacrylsäure-Material. Im Vergleichsbeispiel 5 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in PA-6 in einem Laborkneter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-Poly-AAc-Material in PA-6 einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu den physikalischen Mischungen aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung auf 65 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 5 auf.

Die Abtrennung der ungebundenen PA-6-Matrix vom PTFE-Feststoff mittels Lösen in Ameisensäure und Abtrennung des PTFE-Pulvers ergab im IR-Spektrum, dass starke PA-Absorptionsbanden beobachtet wurden. Das PA war vom Feststoff nach 5-maliger Trennoperation nicht abtrennbar, d. h. durch die reaktive Umsetzung während der Compoundierung des PTFE-Polymer-Pulvers [PTFE-Poly-AAc] mit PA-6 fand eine chemische Kopplung und Kompatibilisierung statt.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu denen während der Einarbeitung in die PA-6-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluoropolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material um ca. 55 % niedrigere Werte aufweisen und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und dem mit PFPE modifizierten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 65 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

20

**Beispiel 10: Modifizierung von PTFE-Suspensionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy)  
mit Acrylsäure (AAc)**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 5, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke Polyacrylsäure-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Polyacrylsäure-Material. Im Vergleichsbeispiel 5 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in PA-6 in einem Laborknetter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-Poly-AAc-Material in PA-6 einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu den physikalischen Mischungen aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung auf 72 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 5 auf.

Die Abtrennung der ungebundenen PA-6-Matrix vom PTFE-Feststoff mittels Lösen in Ameisensäure und Abtrennung des PTFE-Pulvers ergab im IR-Spektrum, dass starke PA-Absorptionsbanden beobachtet wurden. Das PA-6 war vom Feststoff nach 5-maliger Trennoperation nicht abtrennbar, d. h. durch die reaktive Umsetzung während der Compoundierung des PTFE-Polymer-Pulvers [PTFE-Poly-AAc] mit PA-6 fand eine chemische Kopplung und Kompatibilisierung statt.

Die weiterführenden tribologischen Untersuchungen an dieser Probe, zu denen während der Einarbeitung in die PA-6-Matrix noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben wurde, ergaben, dass diese Probekörper einen Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu dem nur chemisch gekoppelten Material um ca. 55 % niedrigere Werte aufweisen und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material und dem mit PFPE modifizierten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 61 % im Vergleich zu dem chemisch gekoppelten Material auf.

WO 2005/042596

21

PCT/EP2004/052620

**Vergleichsbeispiel 6: Modifizierung von unbestrahlten PTFE-Mikropulvern mit Vinylacetat (VAc)**

In einem Literkolben werden 100 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) in 500 ml DMAc bei Raumtemperatur dispergiert/gerührt, entgast und mit Stickstoff gespült. Die PTFE-DMAc-Dispersion wird auf 100°C erwärmt, und es werden 100 ml VAc (frisch destilliert) zudosiert und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit je 500 ml DMAc und danach dreimal mit je 500 ml Methylenchlorid gewaschen und getrocknet. Die IR-spektroskopische Untersuchung der abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulver ergab reines/unmodifiziertes PTFE, d. h. es fand keine Pfropfreaktion zwischen PTFE und VAc statt. Es werden keine Polyvinylacetat-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden.

**Beispiel 11: Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Vinylacetat (VAc)**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 6, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke Polyvinylacetat-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Polyvinylacetat-Material. Im Vergleichsbeispiel 6 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Das VAc-gepfropfte PTFE-Mikropulver wird in einer konzentrierten Kaliumhydroxid-Lösung (Methanol/Wasser, 1:1) zum PTFE-Polyvinylalkohol (PTFE-Poly-VAI) modifiziert und in dieser Form eingesetzt.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% PTFE-Mikropulver in TPU (thermoplastisches Polyurethan) in einem Laborknetzer und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte und modifizierte PTFE-Poly-VAI-Material in TPU einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 35 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 6 auf.

WO 2005/042596

22

PCT/EP2004/052620

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% PTFE-Mikropulver in eine Polyharnstoffharzmischung und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das chemisch gepfropfte PTFE-Poly-VAI-Material in Polyharnstoff einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 42 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 6 auf.

**Beispiel 12: Modifizierung von PTFE-Suspensionspolymerisat (bestrahlt mit 500kGy) mit Vinylacetat (VAc)**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 6, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke Polyvinylacetat-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Polyvinylacetat-Material. Im Vergleichsbeispiel 6 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Das VAc-gepfropfte PTFE-Mikropulver wird in einer konzentrierten Kaliumhydroxid-Lösung (Methanol/Wasser, 1:1) zum PTFE-Polyvinylalkohol (PTFE-Poly-VAI) modifiziert und in dieser Form eingesetzt.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% PTFE-Mikropulver in TPU (thermoplastisches Polyurethan) in einem Laborknetter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte und modifizierte PTFE-Poly-VAI-Material in TPU einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 40 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 6 auf.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% PTFE-Mikropulver in eine Polyharnstoffharzmischung und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das

WO 2005/042596

23

PCT/EP2004/052620

chemisch gepfropfte PTFE-Poly-VAI-Material in Polyhamstoff einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 47 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 6 auf.

**Beispiel 13: Modifizierung von plasmamodifizierten PTFE-Mikropulvern mit Acrylsäure (AAc)**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 5, es werden jedoch 100 g plasmabehandeltes PTFE (TF 9205, thermisch abgebaut, Dyneon, mit Sauerstoffplasma modifiziert) verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab Polyacrylsäure-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-Polyacrylsäure-Material. Im Vergleichsbeispiel 5 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% modifiziertem PTFE-Mikropulver in PA-6 in einem Laborknetter und Herstellung von Probekörpern ergaben die tribologischen Untersuchungen, dass das gepfropfte PTFE-Poly-AAc-Material in PA-6 einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu den physikalischen Mischungen aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung auf 82 % im Vergleich zu dem Material aus Vergleichsbeispiel 5 auf.

Die Abtrennung der ungebundenen PA-6-Matrix vom PTFE-Feststoff mittels Lösen in Ameisensäure und Abtrennung des PTFE-Pulvers ergab im IR-Spektrum, dass starke PA-Absorptionsbanden beobachtet wurden. Das PA-6 war vom Feststoff nach 5-maliger Trennoperation nicht abtrennbar, d. h. durch die reaktive Umsetzung während der Compoundierung des PTFE-Polymer-Pulvers [PTFE-Poly-AAc] mit PA-6 fand eine chemische Kopplung und Kompatibilisierung statt.



WO 2005/042596

PCT/EP2004/052620

24

### Patentansprüche

1. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver, bestehend aus strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten PTFE-Pulvern, an deren Partikeloberfläche Homo-, Co- oder Ter-Polymere über eine reaktive Umsetzung in Dispersion oder in Substanz radikalisch gekoppelt sind.
2. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver nach Anspruch 1, bei denen das PTFE-Pulver strahlenchemisch modifiziert ist.
3. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver nach Anspruch 1, bei denen das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy strahlenchemisch modifiziert ist.
4. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver nach Anspruch 3, bei denen das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert ist.
5. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver nach Anspruch 1, bei denen das PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanten strahlenchemisch modifiziert ist.
6. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver nach Anspruch 5, bei denen das PTFE-Pulver unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziert ist.
7. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Pulver nach Anspruch 1, bei denen als polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere Styrol, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, (Meth-)Methylacrylat, Vinylacetat, Glycidylmethacrylat, (Meth-)Acrylamid-Verbindungen oder deren Gemische zugegeben sind.
8. Verfahren zur Herstellung von PTFE-Polymer-Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung in Dispersion oder in Substanz unter Zugabe von polymerisierbaren, olefinisch

WO 2005/042596

25

PCT/EP2004/052620

ungesättigten Monomeren reaktiv umgesetzt werden, wobei während der reaktiven Umsetzung eine Polymeraufbaureaktion zu Homo-, Co- oder Ter-Polymere am PTFE realisiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung einem Tempern bei niedrigen Temperaturen unter Erhalt der reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren unterzogen werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Pulver eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy strahlenchemisch modifiziert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanten strahlenchemisch modifiziert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem das PTFE-Pulver unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das PTFE-Pulver als Mikropulver eingesetzt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Reaktion in einem Autoklav oder in einem Rührreaktor oder in einem Extruder/Kneter realisiert wird.
17. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem als polymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere Styrol, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, (Meth-

WO 2005/042596

26

PCT/EP2004/052620

)Methylacrylat, Vinylacetat, Glycidylmethacrylat und (Meth-)Acrylamid-Verbindungen zugegeben werden.

18. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem eine Mischung aus Monomeren eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem als polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere Makromere und/oder Oligomere eingesetzt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die PTFE-Polymer-Pulver mit funktionellen Gruppen versehen sind, die in nachfolgenden Reaktionen mit weiteren niedermolekularen, oligomeren und/oder polymeren Substanzen reaktiv umgesetzt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die PTFE-Polymer-Pulver über Compoundierung in Kunststoffe/Polymere eingearbeitet werden.

22. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem PTFE-Polymer-Pulver in Elastomere und/oder Thermoplaste und/oder Duromere (und/oder Mischungen daraus) eingearbeitet werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/052620

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F259/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 516 648 A (INST KHIM FIZ AN SSSR) 5 July 1978 (1978-07-05) page 6, lines 34-38; claims 1-7,11; example 14	1,8
X	US 4 385 130 A (MOLINSKI ET AL) 24 May 1983 (1983-05-24) column 5, lines 41-47; claims 1,4,16; examples 6-8 column 6, lines 48-54	1,8
X	US 3 298 942 A (MAGAT MICHEL ET AL) 17 January 1967 (1967-01-17) column 7, lines 13-24; claims 1-5	1,8
X	US 6 387 964 B1 (D'AGOSTINO VINCENT F ET AL) 14 May 2002 (2002-05-14) claims 1,3,4,13-15,29	1,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2005

Date of mailing of the international search report

17/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/052620

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1516648	A	05-07-1978	NONE	
US 4385130	A	24-05-1983	AU 539988 B2	25-10-1984
			AU 6442380 A	16-09-1982
			CA 1159199 A1	20-12-1983
			DE 3070402 D1	02-05-1985
			EP 0032021 A2	15-07-1981
			FI 803941 A ,B,	29-06-1981
			JP 56100638 A	12-08-1981
			NZ 195570 A	31-05-1983
			ZA 8007247 A	25-11-1981
US 3298942	A	17-01-1967	FR 72416 E	13-04-1960
			FR 72867 E	29-07-1960
			FR 72899 E	29-07-1960
			BE 547688 A	
			BE 572100 A	
			CH 351407 A	15-01-1961
			CH 392072 A	15-05-1965
			DE 1720449 A1	13-04-1972
			DE 1292387 B	10-04-1969
			DE 1103583 B	
			FR 1130099 A	30-01-1957
			GB 801528 A	17-09-1958
			GB 883728 A	06-12-1961
			LU 34364 A	
US 6387964	B1	14-05-2002	US 6225368 B1	01-05-2001
			AU 754499 B2	21-11-2002
			AU 5636499 A	03-04-2000
			BG 105439 A	30-11-2001
			BR 9913707 A	05-06-2001
			CA 2343115 A1	23-03-2000
			CN 1318075 T	17-10-2001
			CZ 20010915 A3	12-09-2001
			EP 1127084 A1	29-08-2001
			WO 0015679 A1	23-03-2000
			HU 0104331 A2	28-03-2002
			JP 2002524626 T	06-08-2002
			NO 20011258 A	13-03-2001
			NZ 510314 A	28-03-2003
			PL 346611 A1	25-02-2002
			SK 3462001 A3	06-11-2001
			ZA 200101704 A	28-02-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052620

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F259/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 516 648 A (INST KHIM FIZ AN SSSR) 5. Juli 1978 (1978-07-05) Seite 6, Zeilen 34-38; Ansprüche 1-7,11; Beispiel 14	1,8
X	US 4 385 130 A (MOLINSKI ET AL) 24. Mai 1983 (1983-05-24) Spalte 5, Zeilen 41-47; Ansprüche 1,4,16; Beispiele 6-8 Spalte 6, Zeilen 48-54	1,8
X	US 3 298 942 A (MAGAT MICHEL ET AL) 17. Januar 1967 (1967-01-17) Spalte 7, Zeilen 13-24; Ansprüche 1-5	1,8
X	US 6 387 964 B1 (D'AGOSTINO VINCENT F ET AL) 14. Mai 2002 (2002-05-14) Ansprüche 1,3,4,13-15,29	1,8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Clement, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052620

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1516648	A	05-07-1978	KEINE	
US 4385130	A	24-05-1983	AU 539988 B2	25-10-1984
			AU 6442380 A	16-09-1982
			CA 1159199 A1	20-12-1983
			DE 3070402 D1	02-05-1985
			EP 0032021 A2	15-07-1981
			FI 803941 A ,B,	29-06-1981
			JP 56100638 A	12-08-1981
			NZ 195570 A	31-05-1983
			ZA 8007247 A	25-11-1981
US 3298942	A	17-01-1967	FR 72416 E	13-04-1960
			FR 72867 E	29-07-1960
			FR 72899 E	29-07-1960
			BE 547688 A	
			BE 572100 A	
			CH 351407 A	15-01-1961
			CH 392072 A	15-05-1965
			DE 1720449 A1	13-04-1972
			DE 1292387 B	10-04-1969
			DE 1103583 B	
			FR 1130099 A	30-01-1957
			GB 801528 A	17-09-1958
			GB 883728 A	06-12-1961
			LU 34364 A	
US 6387964	B1	14-05-2002	US 6225368 B1	01-05-2001
			AU 754499 B2	21-11-2002
			AU 5636499 A	03-04-2000
			BG 105439 A	30-11-2001
			BR 9913707 A	05-06-2001
			CA 2343115 A1	23-03-2000
			CN 1318075 T	17-10-2001
			CZ 20010915 A3	12-09-2001
			EP 1127084 A1	29-08-2001
			WO 0015679 A1	23-03-2000
			HU 0104331 A2	28-03-2002
			JP 2002524626 T	06-08-2002
			NO 20011258 A	13-03-2001
			NZ 510314 A	28-03-2003
			PL 346611 A1	25-02-2002
			SK 3462001 A3	06-11-2001
			ZA 200101704 A	28-02-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**